

РЕНТГЕНРАДИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ КАЛЬЦИЯ В УГЛЯХ

А.В. Ищук

*Научный руководитель ст. преподаватель Д.Ю. Пак
Карагандинский государственный технический университет,
г. Караганда, Казахстан*

При переработке и комплексном использовании твердых горючих ископаемых особую актуальность приобретает проблема получения оперативной информации об элементном составе. Непосредственное определение концентрации отдельных элементов в углях представляет собой сложный химический анализ. На практике содержание элементов оценивают по результатам химического анализа золы, полученной в результате сжигания угля. Существующее качественное и количественное несоответствие между золой, полученной в результате сжигания, и минеральной массой угля делает традиционный химический метод весьма неточным.

В практике экспрессного анализа твердого топлива находят применение ядерно-физические методы [7,8], которые составляют серьезную конкуренцию традиционным химическим методам анализа. Среди ядерно-физических методов наибольшую популярность получили инструментальные методы с применением гамма-излучения, отличающиеся сравнительно высокой чувствительностью, неdestructивностью и простотой реализации.

Уголь как объект контроля представляет собой сложное многокомпонентное вещество, включающее органическую (горючую) и неорганическую (минеральную) массу. Минеральная (золообразующая) масса угля весьма разнообразна по вещественному составу. Она содержит соединения Al, Si, Na, Mg, S, Ca, Fe и др. При этом более 95% всей минеральной массы составляют соединения алюминия, кремния, кальция и железа. В целом же, нет устойчивых корреляционных зависимостей между золообразующими элементами, характерных для большинства месторождений твердого топлива. Значительная изменчивость компонентного состава минеральной части и отсутствие закономерностей перераспределения составных компонентов углей являются основными дестабилизирующими факторами, снижающими точность анализа углей гамма-методами.

Ранее [5] показана возможность анализа углей на кальций с помощью возбуждения рентгеновской флуоресценции кальция первичным гамма-излучением радионуклидного источника плутоний-238 (~16 КэВ). Выбор данного источника обусловлен требованием получения повышенной чувствительности рентгеновского анализа к кальцию при энергии первичного излучения $E_0 > 3E_K$, где E_K – энергия потенциала ионизации кальция (4.04 КэВ). При этом возникает проблема учета дополнительного (избирательного) подвозбуждения кальция за счет рентгеновской флуоресценции железа, обусловленной фотоэлектрическим поглощением первичного гамма-излучения атомами железа. Учет возмущающего влияния непостоянства содержания железа на результаты рентгенорадиометрического определения кальция в углях способом стандарта-фона (спектральных отношений) не дает ощутимых результатов по точности. Лучшими метрологическими характеристиками обладает способ множественной регрессии, реализующий феноменологический принцип составления уравнения градуировочной характеристики [5], предусматривающий раздельную регистрацию рентгеновской флуоресценции кальция (~3.7 КэВ) как определяемого элемента и железа (~6.4 КэВ) как влияющего элемента. Практическая реализация рентгенорадиометрического способа в варианте множественной регрессии предусматривает не только применение спектрометра с высоким энергетическим разрешением и жесткой стабилизацией энергетической шкалы, но и трудоемкие операции по созданию стандартных образцов углей различного компонентного состава, адекватных по гамма-поглощающим и рассеивающим свойствам реальным углям.

Возможно раздельное определение зольности угля и содержания железа на основе совместного решения уравнений, связывающих интенсивности рассеянного углем гамма-излучения и рентгеновского флуоресцентного излучения [3]. Сложность точного учета вклада рассеянного излучения, обуславливающего неоднозначность результатов, в область аналитической линии определяемого элемента ограничивает использование такого метода для однозначного определения кальция в угле. Исключить возмущающее влияние вариаций содержания железа на результаты рентгенорадиометрического определения кальция в углях можно путем возбуждения рентгеновской флуоресценции кальция первичным гамма-излучением с энергией выше К-края поглощения кальция, но ниже К-края поглощения железа (~7.1 КэВ). Этому условию наиболее соответствует радионуклидный источник Fe-55. Расчеты эффективных массовых коэффициентов фотопоглощения гамма-квантов с энергией 5.9 КэВ для наполнителя минеральной части, содержащей Al, Si и Fe в соотношении, принятом для реальных углей, показали, что такой наполнитель с хорошим приближением можно аппроксимировать алюмосиликатами.

Таким образом, уголь как объект анализа с использованием первичного гамма-излучения с энергией ~5.9 КэВ можно аппроксимировать трехкомпонентной смесью углерода, кальция и наполнителя минеральной части (алюмосиликаты), в которой кальций является наиболее тяжелым компонентом, обладающим повышенными гамма-поглощающими свойствами.

Интенсивность рассеянного углем гамма-излучения N_s неоднозначно связана с содержанием кальция. Причиной неоднозначности служит непостоянство компонентного состава угля: изменение содержания кальция может сопровождаться соответствующим изменением зольности (кальций замещается углеродом), либо при неизменной зольности угля – изменением содержания наполнителя, либо одновременным изменением как зольности, так и компонентного состава минеральной части. Оценить значимость дифференциации результатов при изменении контролируемого (влияющего) параметра можно по величине относительной чувствительности, характеризующей относительное приращение интенсивности рассеянного гамма-излучения при единичном

изменении контролируемого (влияющего) параметра.

Теоретическими исследованиями установлено, что повышенная чувствительность наблюдается при низких концентрациях кальция. При увеличении зольности чувствительность к кальцию закономерно снижается во всем исследованном интервале кальция. Таким образом, при определении кальция по величине интенсивности рассеянного гамма-излучения возмущающим фактором служат вариации вещественного состава, в частности зольности угля.

Контрастность метода обеспечивается различием кальция и наполнителя минеральной части в коэффициентах ослабления как первичного, так и флуоресцентного излучений, а также дифференциацией органической и минеральной массы в гамма-ослабляющих свойствах по отношению к первичному и флуоресцентному излучениям. Чувствительность к кальцию закономерно выше для низкзолых углей, при этом с увеличением концентрации кальция в минеральной массе угля контрастность метода снижается.

Экспериментальными исследованиями доказана правомерность теоретических предпосылок. Погрешность определения кальция рентгенорадиометрическим способом (вариант спектральной интенсивности) составила 0.74% абс. в условиях переменной зольности (16-36%). Невысокая точность объясняется влиянием матричного эффекта, вызванного вариациями зольности, не коррелируемой с содержанием кальция в минеральной части угля. Учесть влияние матричного эффекта можно путем реализации рентгенорадиометрического метода в варианте спектральных отношений, заключающемся в измерении величины отношения интенсивности рентгеновской флуоресценции кальция к интенсивности рассеянного углем гамма-излучения [6].

Исследованиями установлено, что вариант спектральных отношений, в отличие от спектральной интенсивности, обладает повышенной чувствительностью к кальцию, что объясняется качественно обратным поведением интенсивностей рентгеновской флуоресценции кальция и рассеянного углем гамма-излучения с изменением концентрации кальция. Метрологические характеристики сопоставляемых модификаций метода близки при анализе низкзолых углей с незначительным содержанием кальция в золе. При анализе углей переменной зольности со значительной дисперсией содержания кальция рекомендуется более помехоустойчивая модификация спектральных отношений. При аппаратурной реализации рентгенорадиометрического метода важным моментом является выбор оптимальной ширины энергетического интервала ΔE_i в области аналитической линии (рентгеновской флуоресценции) определяемого элемента.

Известны различные методические подходы к выбору оптимальной ширины окна спектрометра. Оптимизация рабочего канала спектрометра выполнена с точки зрения минимального влияния аппаратурной нестабильности [1] и достижения минимальной пороговой чувствительности [2]. Найденные с этих позиций оптимальные аппаратурные параметры строго регламентированы только энергией аналитической линии определяемого элемента и не зависят от энергии рассеянного гамма-излучения и его интенсивности.

Теоретическое обоснование выбора ширины окна в области рентгеновской флуоресценции определяемого элемента сделано на основе минимизации относительной статистической погрешности, выраженной в долях содержания определяемого элемента [4]. Такой подход позволил связать нормированную оптимальную ширину окна с энергетическим разрешением детектора, энергиями флуоресцентного и рассеянного излучений и их интенсивностями.

Этот аппаратурно-методический прием использован для оптимизации ширины окна в области рентгеновской флуоресценции кальция. Экспериментальная апробация методики оптимизации выполнена с помощью модифицированного гамма-спектрометра РРК-103 с пропорциональным детектором, энергетическое разрешение которого составило 24% по линии первичного излучения с энергией 5.9 кэВ. Стабилизация спектрометрического тракта аппаратуры осуществлялась с применением дополнительного реперного источника Cd-109 (22 КэВ). В качестве объекта измерения выбраны стандартные образцы угля с различным содержанием кальция.

Средняя квадратическая погрешность определения кальция рентгенорадиометрическим методом (вариант спектральных отношений), в котором интенсивность рентгеновского флуоресцентного излучения кальция измерялась при выбранной оптимальной ширине окна, составила 0.24% абс. в диапазоне колебаний зольности 16-36%. Таким образом, удовлетворительная для технологических задач точность позволяет рекомендовать данную методику для экспрессного контроля содержания кальция в углях переменной зольности.

Литература

1. Аппаратура и методы рентгенорадиометрического анализа / Под ред. С.В. Мамиконяна. – М.: Атомиздат, 1976. – 280 с.
2. Гамма методы в рудной геологии / Под ред. Очкура А.П. – Л.: Недра, 1976. – 407 с.
3. Пак Ю.Н., Вдовкин А.В. К методике раздельного определения зольности угля и содержания железа по данным рентгенорадиометрического анализа // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – Новосибирск, 1986. – №6. – С. 96 – 100.
4. Пак Ю.Н., Вдовкин А.В. Оптимизация аппаратурных параметров при радиоизотопном рентгено-флуоресцентном анализе полезных ископаемых // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – Новосибирск, 1990. – №1. – С. 120 – 125.
5. Пак Ю.Н. Инструментальный метод контроля содержания кальция в углях // Кокс и химия. – Москва, 1989. – №2. – С. 44 – 46.
6. Пак Ю.Н. Методика неразрушающего контроля содержания кальция в углях // Химия твердого топлива. – Москва, 1984. – №3. – С. 42 – 44.
7. Физические методы контроля зольности угля / Под ред. К. С. Клемпнера. – М.: Недра, 1978. – 174 с.
8. Ядерно-физические методы контроля качества твердого топлива / Под ред. Старчика Л.П. – М.: Недра, 1985. – 224 с.